

DERWENT-ACC-NO: 2004-297714
DERWENT-WEEK: 200428
COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Retardation improvement agent for cellulose ester film used for optical compensation sheet and ellipse polarizing plate of liquid crystal display, consists of specific 1,3,5-triazine compounds

Standard Title Terms (1):

RETARD IMPROVE AGENT CELLULOSE ESTER FILM OPTICAL COMPENSATE SHEET ELLIPSE POLARISE PLATE LIQUID CRYSTAL DISPLAY CONSIST SPECIFIC TRIAZINE COMPOUND

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-344655

(P2003-344655A)

(43)公開日 平成15年12月3日(2003.12.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 02 B 5/30		G 02 B 5/30	2 H 0 4 9
C 07 D 251/70		C 07 D 251/70	A 2 H 0 9 1
			F 4 F 0 7 1
C 08 J 5/18	CEP	C 08 J 5/18	CEP 4 J 0 0 2
C 08 K 5/3492		C 08 K 5/3492	

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L. (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-149452(P2002-149452)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

(22)出願日 平成14年5月23日(2002.5.23)

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 川本 博之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 竹内 寛

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学フィルム用レターデーション上昇剤、セルロースエステルフィルム、光学補償シート、橢円偏光板および液晶表示装置

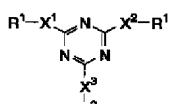
(57)【要約】

【課題】 ブリードアウトを生じることなく、所望のレターデーションを光学フィルムに付与し得るレターデーション上昇剤を提供する。

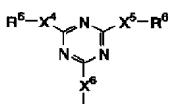
【解決手段】 下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)および一般式(IV)でそれぞれ表される化合物から選ばれる少なくとも一種からなる光学フィルム用レターデーション上昇剤である。式中、R¹、R²、R⁶、R⁷、R⁸～R¹¹は特定の位置または任意の位置に置換基を有する芳香族環または複素環を表し、X¹等は単結合または-NR³-を表し、R³は、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【化1】

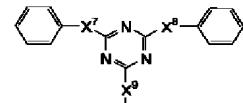
一般式(I)



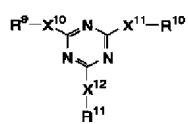
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



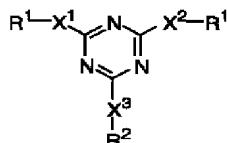
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)および一般式(IV)でそれぞれ表される化合物から選ばれる少なくとも一種からなる光学フィルム用レターデーション上昇剤。

一般式(I)

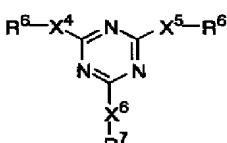
【化1】



(式中、R¹はオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、R²は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、R¹がオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環を表し、R²が置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。X¹は単結合または-NR³-を表し、X²は単結合または-NR⁴-を表し、X³は単結合または-NR⁵-を表す。R³、R⁴およびR⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)

一般式(II)

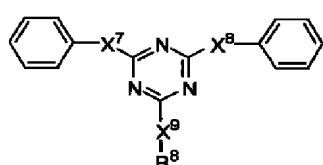
【化2】



(式中、R⁶はパラ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、R⁷は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、R⁶がパラ位に置換基を有する芳香族環を表し、R⁷は置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。X⁴は単結合または-NR¹³-を表し、X⁵は単結合または-NR¹⁴-を表し、X⁶は単結合または-NR¹⁵-を表す。R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)

一般式(III)

【化3】



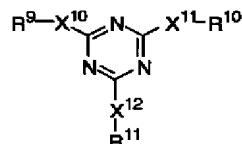
(式中、R⁸はオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表す。X⁷は単結合または-NR²³-を表し、X⁸は単結合または-NR²⁴-

—を表し、X⁹は単結合または-NR²⁵-を表す。)

R²³、R²⁴およびR²⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)

一般式(IV)

【化4】



10

(式中、R⁹、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ異なる芳香族環または複素環を表す。X¹⁰は単結合または-NR³³-を表し、X¹¹は単結合または-NR³⁴-を表し、X¹²は単結合または-NR³⁵-を表す。R³³、R³⁴およびR³⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。)

【請求項2】 セルロースエステル100質量部に対して、請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth⁵⁵⁰)が60～1000nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項3】 セルロースエステル100質量部に対して請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth⁵⁵⁰)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムからなる光学補償シート。

【請求項4】 セルロースエステル100質量部に対して請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth⁵⁵⁰)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムと、その上方に液晶性分子から形成された光学的異方性層とを有する光学補償シート。

【請求項5】 透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であって、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth⁵⁵⁰)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする楕円偏光板。

【請求項6】 液晶セルおよび両側に配置された二枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子の少なくとも一方が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶分子から形成された光学的異方性層がこの順に積

層されている橢円偏光板であり、透明支持体がセルロースエスチル100質量部に対して、請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであるセルロースエスチルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項7】 反射板、液晶セルおよび一枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている橢円偏光板であり、前記透明支持体が、セルロースエスチル100質量部に対して、請求項1に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであるセルロースエスチルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースエスチルフィルム用レターデーション上昇剤、ならびにそれを用いたセルロースエスチルフィルム、光学補償シート、橢円偏光板および液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は、液晶セル、偏光素子および光学補償シート(位相差板)からなる。透過型液晶表示装置では、二枚の偏光素子を液晶セルの両側に取り付け、一枚または二枚の光学補償シートを液晶セルと偏光素子との間に配置する。反射型液晶表示装置では、反射板、液晶セル、一枚の光学補償シート、そして一枚の偏光素子の順に配置する。液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。液晶セルは、棒状液晶性分子の配向状態の違いで、透過型については、TN(TwistedNematic)、IPS(In-Plane Switching)、FLC(Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB(Optically Compensatory Bend)、STN(Super Twisted Nematic)、VA(Vertically Aligned)、反射型については、TN、HAN(Hybrid Aligned Nematic)のような様々な表示モードが提案されている。偏光素子は、一般に、偏光膜の両側に二枚の透明保護膜を取り付けた構成を有する。

【0003】光学補償シートは、画像着色を解消したり、視野角を拡大するために、様々な液晶表示装置で用いられている。光学補償シートとしては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されていた。延伸複屈折フィルムからなる光学補償シートに代えて、透明支持体上に液晶性分子(特にディスコティック液晶性分子)から形成された光学的異方性層を有する光学補償シートを使用することが提案されている。光学的異方性層は、液晶性分子

を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。一般に、重合性基を有する液晶性分子を用いて、重合反応によって配向状態を固定する。液晶性分子は、大きな複屈折率を有する。そして、液晶性分子には、多様な配向形態がある。液晶性分子を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を実現することが可能になった。

【0004】光学補償シートの光学的性質は、液晶セルの光学的性質、具体的には上記のような表示モードの違

10 いに応じて決定する。液晶性分子、特にディスコティック液晶性分子を用いると、液晶セルの様々な表示モードに対応する様々な光学的性質を有する光学補償シートを製造することができる。ディスコティック液晶性分子を用いた光学補償シートでは、様々な表示モードに対応するものが既に提案されている。例えば、TNモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。また、IPSモードまたはFLCモードの20 液晶セル用光学補償シートは、特開平10-54982号公報に記載がある。さらに、OCBモードまたはHANモードの液晶セル用光学補償シートは、米国特許5805253号および国際特許出願WO96/37804号の各明細書に記載がある。さらにまた、STNモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平9-26572号公報に記載がある。そして、VAモードの液晶セル用光学補償シートは、特許番号第2866372号公報に記載がある。

【0005】液晶性分子には様々な配向形態があるが、30 液晶性分子の光学異方性のみでは、液晶セルを充分に光学的に補償できない場合もある。そのような場合には、光学補償シートの透明支持体として光学異方性のものを用いて、液晶性分子の光学異方性と共に液晶セルを光学的に補償する方法が提案されている(米国特許5646703号明細書記載)。光学異方性透明支持体としては、具体的には合成ポリマーの延伸フィルムが用いられている。光学異方性支持体として従来から用いられている合成ポリマー延伸フィルムは、支持体としての機能に問題がある。また、合成ポリマー延伸フィルムを透明支持体として用いると、光学補償シートと偏光板を一体化した橢円偏光板を製造することも難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】セルロースエスチルフィルムは、合成ポリマー延伸フィルムと比較して、支持体としての機能に優れている。光学的異方性が高い(高いレターデーション値を有する)セルロースエスチルフィルムが得られれば、光学的異方性が要求される光学補償シートの用途においても、セルロースエスチルフィルムを使用することができる。しかし、従来、レターデーション値が低いセルロースエスチルフィルムが優れたセ

セルロースエステルフィルムであるとされていたため、セルロースエステルフィルムのレターデーション値を低くする技術については詳細に検討されているものの、レターデーション値を高くする技術についてはほとんど検討されていないのが実情である。近年、特開2001-166144号公報に、特定の構造のレターデーション上昇剤を含有するセルロースエステルフィルムが提案されている。このセルロースエステルフィルムは、レターデーション上昇剤の添加により、光学異方性を向上させたものであり、光学補償シートの支持体として有用である。

【0007】しかし、前記公報に開示されているレターデーション上昇剤は、その機能が充分に高いものではなく、セルロースエステルフィルムに所望の光学異方性を発現させるためには、使用量を増やす必要がある。レターデーション上昇剤の使用量を増やすと、レターデーション上昇剤のブリードアウト（フィルム表面からの化合物の析出）という新たな問題が生じる。

【0008】本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、ブリードアウトを生じることなく、所望のレターデーションを光学フィルムに付与し得るレターデーション上昇剤を提供することを課題とする。また、本発明は、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを提供することを課題とする。さらに本発明は、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを用いた、光学補償機能に優れた光学補償シートおよび円偏光板を提供することを課題とする。また、本発明は、前記レターデーション上昇剤を含む光学異方性透明支持体を用いた、画像表示特性に優れた（特に視野角が拡大されたおよび色相変化の発生が少ない）液晶表示装置を提供することを課題とする。

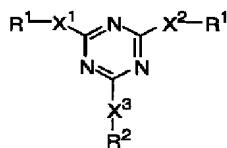
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記の手段により解決した。

(1) 下記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)および一般式(IV)でそれぞれ表される化合物から選ばれる少なくとも一種からなる光学フィルム用レターデーション上昇剤。

【0010】一般式(I)

【化5】

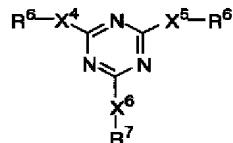


【0011】式中、R¹はオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、R²は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、R¹がオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環を表し、R²が置換基を有する芳香族環を表す

とき、双方が同一となることはない。X¹は単結合または-NR³-を表し、X²は単結合または-NR⁴-を表し、X³は単結合または-NR⁵-を表す。R³、R⁴およびR⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0012】一般式(II)

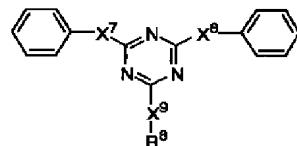
【化6】



【0013】式中、R⁶はパラ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表し、R⁷は置換基を有する芳香族環、または複素環を表すが、R⁶がパラ位に置換基を有する芳香族環を表し、R⁷は置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。X⁴は単結合または-NR¹³-を表し、X⁵は単結合または-NR¹⁴-を表し、X⁶は単結合または-NR¹⁵-を表す。R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0014】一般式(III)

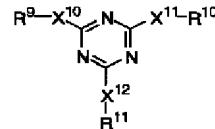
【化7】



【0015】式中、R⁸はオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環、または複素環を表す。X⁷は単結合または-NR²³-を表し、X⁸は単結合または-NR²⁴-を表し、X⁹は単結合または-NR²⁵-を表す。R²³、R²⁴およびR²⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0016】一般式(IV)

【化8】



【0017】式中、R⁹、R¹⁰およびR¹¹はそれぞれ異なる芳香族環または複素環を表す。X¹⁰は単結合または-NR³³-を表し、X¹¹は単結合または-NR³⁴-を表し、X¹²は単結合または-NR³⁵-を表す。R³³、R³⁴およびR³⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0018】(2) セルロースエステル100質量部に対して、(1)に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

(3) 光学的に負の一軸性であり、光軸がフィルム面の法線と実質的に平行である(2)に記載のセルロースエステルフィルム。

(4) セルロースエステルが、セルロースアセテート、セルロース混合脂肪酸エステル、セルロース芳香族酸エステルおよびセルロースと脂肪族酸もしくは芳香族酸との混合酸エステルである(2)または(3)に記載のセルロースエステルフィルム。

(5) 20～150μmの厚さを有する(2)～(4)のいずれかに記載のセルロースエステルフィルム。

【0019】(6) セルロースエステル100質量部に対して(1)に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムからなる光学補償シート。

(7) セルロースエステル100質量部に対して(1)に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムと、その上方に液晶性分子から形成された光学異方性層とを有する光学補償シート。

(8) 前記液晶分子がディスコティック液晶性分子である(7)に記載の光学補償シート。

(9) 透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている橢円偏光板であって、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、(1)記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする橢円偏光板。

【0020】(10) 液晶セルおよび両側に配置された二枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子の少なくとも一方が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている橢円偏光板であり、透明支持体がセルロースエステル100質量部に対して、(1)記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであるセ

ルロースエステルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

(11) 液晶セルがVAモード、OCBモードまたはTNモードの液晶セルである(10)に記載の液晶表示装置。

(12) 反射板、液晶セルおよび一枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている橢円偏光板であり、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、(1)に記載のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値($R_t h^{550}$)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする液晶表示装置。

(13) 液晶セルが、HANモードまたはTNモードの液晶セルである(12)に記載の液晶表示装置。

【0021】

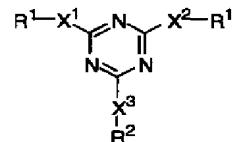
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【レターデーション上昇剤】本発明のレターデーション上昇剤は、1, 3, 5-トリアジン環を有する下記一般式(I)、(II)、(III)および(IV)でそれぞれ表される化合物(以下、「本発明の化合物」という場合がある)から選ばれる。本明細書において「光学フィルム用レターデーション上昇剤」とは、光学フィルムを構成しているポリマー100質量部に対して、3質量部を添加した場合に、光学フィルムのレターデーション(具体的には、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値= $R_t h^{550}$)を、無添加の場合の1.5倍以上(好ましくは2倍以上、さらに好ましくは通常は、2倍～10倍)に上昇させる機能を有する化合物を意味する。

【0022】下記一般式(I)～(IV)のいずれかで表される本発明の化合物は、レターデーション上昇効果に優れていて、比較的少量の使用量でもセルロースエステルフィルムのレターデーションを上昇させることができる。さらに、本発明の化合物は、セルロースエステルフィルムの表面に析出(ブリードアウト)し難く、ブリードアウトの問題を生じることなく、レターデーションの高いセルロースエステルフィルムを得ることができる。以下、一般式(I)～(IV)で表されるそれぞれの化合物について詳細に説明する。

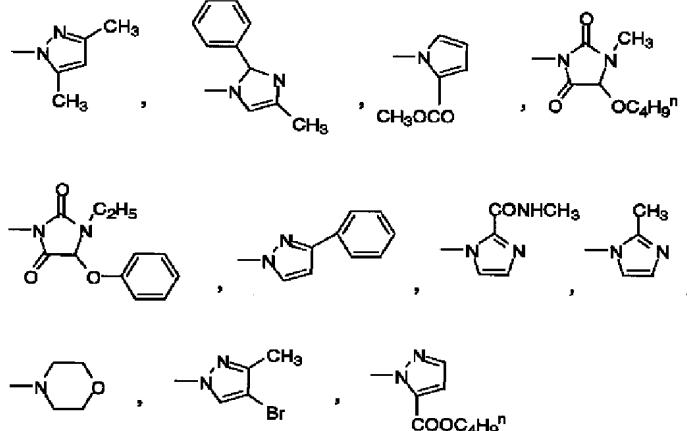
【0023】一般式(I)

【化9】



【0024】R¹はオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環または複素環を表し、R²は置換基を有する芳香族環または複素環を表すが、R¹がオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環を表し、R²が置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。X¹は単結合または-NR³-を表し、X²は単結合または-NR⁴-を表し、X³は単結合または-NR⁵-を表す。R³、R⁴およびR⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0025】更に詳しく説明すると、R¹はオルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環または複素環を表し、R²は置換基を有する芳香族環または複素環を表す。R¹およびR²がそれぞれ表す芳香族環は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルであることが特に好ましい。R¹が表す芳香族環はオルト位および／またはメタ位に置換基を少なくとも有し、他の位置にも置換基を有していてもよい。R²が表す芳香族環はいずれかの置換位置に少なくとも一つの置換基を有する。前記置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、カルボキシル、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アルキル置換スルファモイル基、アルケニル置換スルファモイル基、アリール置換スルファモイル基、スルオンアミド基、カルバモイル、アルキル置換カルバモイル基、アルケニル置換カルバモイル基、アリール置換カルバモイル基、アミド基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基およびアシル基が含まれる。なお、R¹が*



【0028】式中、X¹は単結合または-NR³-を表し、X²は単結合または-NR⁴-を表し、X³は単結合または-NR⁵-を表す。R³、R⁴およびR⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

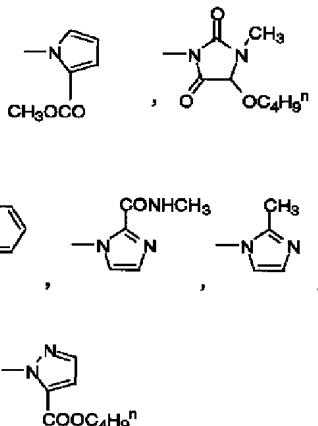
R³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表すアルキル基は、環状

* オルト位および／またはメタ位に置換基を有する芳香族環を表し、R²が置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。「同一でない」とは、置換基を含めて同一でないことを意味し、例えば、同一の芳香族環であっても置換基が異なる場合、さらに置換基が同一であっても置換位置が異なる場合は、「同一でない」場合に含まれる。

【0026】R¹およびR²がそれぞれ表す複素環基は、芳香族性を有することが好ましい。芳香族性を有する複素環は、一般に不飽和複素環であり、好ましくは最多の二重結合を有する複素環である。複素環は5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。複素環のヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子または酸素原子であることが好ましく、窒素原子であることが特に好ましい。芳香族性を有する複素環としては、ピリジン環（複素環基としては、2-ピリジルまたは4-ピリジル）が特に好ましい。複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、上記20アリール部分の置換基の例と同様である。X¹、X²およびX³がそれぞれ単結合である場合の複素環基は、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基であることが好ましい。窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、5員環であることが最も好ましい。複素環基は、複数の窒素原子を有していてもよい。また、複素環基は、窒素原子以外のヘテロ原子（例、O、S）を有していてもよい。以下に、窒素原子に遊離原子価をもつ複素環基の例を示す。

【0027】

【化10】



* アルキル基であっても鎖状アルキル基であってもよいが、鎖状アルキル基を表すのが好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも、直鎖状アルキル基を表すのがより好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましく、1～8がさ

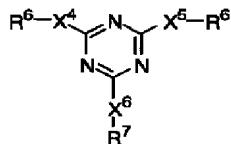
11

らにまた好ましく、1~6であることが最も好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ）およびアシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ）が含まれる。

【0029】R³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表すアルケニル基は、環状アルケニル基であっても鎖状アルケニル基であってもよいが、鎖状アルケニル基を表すのが好ましく、分岐を有する鎖状アルケニル基よりも、直鎖状アルケニル基を表すのがより好ましい。アルケニル基の炭素原子数は、2~30であることが好ましく、2~20であることがより好ましく、2~10であることがさらに好ましく、2~8であることがさらにまた好ましく、2~6であることが最も好ましい。アルケニル基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、前述のアルキル基の置換基と同様である。R³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表す芳香族環基および複素環基は、R¹およびR²がそれぞれ表す芳香族環および複素環と同様であり、好ましい範囲も同様である。芳香族環基および複素環基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例にはR¹およびR²の芳香族環および複素環の置換基と同様である。

【0030】一般式(II)

【化11】



【0031】式中、R⁶はパラ位に置換基を有する芳香族環または複素環を表し、R⁷は置換基を有する芳香族環または複素環を表すが、R⁶がパラ位に置換基を有する芳香族環を表し、R⁷は置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となることはない。X⁴は単結合または-NR¹³-を表し、X⁵は単結合または-NR¹⁴-を表し、X⁶は単結合または-NR¹⁵-を表す。R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0032】R⁶およびR⁷がそれぞれ表す芳香族環および複素環については、前記一般式(I)中のR¹およびR²がそれぞれ表す芳香族環および複素環と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、置換基についても、R¹およびR²がそれぞれ表す芳香族環および複素環有する置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。R⁶が表す芳香族環はパラ位に置換基を少なくとも有し、他の位置にも置換基を有していてもよい。R⁷は任意の位置に置換基を少なくとも一つ有する。なお、R⁶がパラ位に置換基を有する芳香族環を表し、R⁷は置換基を有する芳香族環を表すとき、双方が同一となるこ

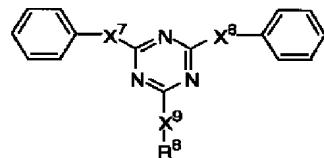
12

とはない。「同一でない」とは、置換基を含めて同一でないことを意味し、例えば、同一の芳香族環であっても置換基が異なる場合、さらに置換基が同一であっても置換位置が異なる場合は、「同一でない」場合に含まれる。

【0033】X⁷は単結合または-NR¹³-を表し、X⁸は単結合または-NR¹⁴-を表し、X⁹は単結合または-NR¹⁵-を表す。R¹³、R¹⁴およびR¹⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。R¹³、R¹⁴およびR¹⁵がそれぞれ表す置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基について、前記一般式(I)中のR³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表す各基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0034】一般式(III)

【化12】



20

【0035】式中、R⁸はオルト位および/またはメタ位に置換基を有する芳香族環または複素環を表す。X⁷は単結合または-NR²³-を表し、X⁸は単結合または-NR²⁴-を表し、X⁹は単結合または-NR²⁵-を表す。R²³、R²⁴およびR²⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

30 【0036】R⁸が表す芳香族環および複素環について、前記一般式(I)中のR¹およびR²がそれぞれ表す芳香族環および複素環と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、置換基についても、R¹およびR²がそれぞれ表す芳香族環および複素環有する置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。R⁸が表す芳香族環はオルト位および/またはメタ位に少なくとも置換基を有し、他の位置にも置換基を有していてもよい。

【0037】X⁷は単結合または-NR²³-を表し、X⁸は単結合または-NR²⁴-を表し、X⁹は単結合または-NR²⁵-を表す。R²³、R²⁴およびR²⁵は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。R²³、R²⁴およびR²⁵がそれぞれ表す置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基については、前記一般式(I)中のR³、R⁴およびR⁵がそれぞれ表す各基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0038】一般式(IV)

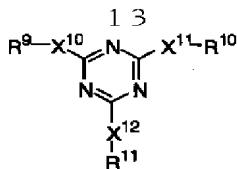
【化13】

50

置換位置が異なる場合は、「異なる芳香族環または複素環」に含まれる。

【0041】 X^{10} は単結合または $-NR^{33}-$ を表し、 X^{11} は単結合または $-NR^{34}-$ を表し、 X^{12} は単結合または $-NR^{35}-$ を表す。 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0042】 R^9 、 R^{10} および R^{11} がそれぞれ表す芳香族環または複素環については、前記一般式(I)中の R^1 および R^2 がそれぞれ表す芳香族環および複素環と同義であり、好ましい範囲も同様である。置換基についても、 R^1 および R^2 がそれぞれ表す芳香族環および複素環有する置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。なお、「異なる芳香族環または複素環」とは、置換基を含めて芳香族環および複素環が同一でないことを意味し、例えば、同一の芳香族環または複素環であっても置換基が異なる場合、さらに置換基が同一であっても



【0039】式中、 R^9 、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ異なる芳香族環または複素環を表す。 X^{10} は単結合または $-NR^{33}-$ を表し、 X^{11} は単結合または $-NR^{34}-$ を表し、 X^{12} は単結合または $-NR^{35}-$ を表す。 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} は各々独立して、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0040】 R^9 、 R^{10} および R^{11} がそれぞれ表す芳香族環または複素環については、前記一般式(I)中の R^1 および R^2 がそれぞれ表す芳香族環および複素環と同義であり、好ましい範囲も同様である。置換基についても、 R^1 および R^2 がそれぞれ表す芳香族環および複素環有する置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。なお、「異なる芳香族環または複素環」とは、置換基を含めて芳香族環および複素環が同一でないことを意味し、例えば、同一の芳香族環または複素環であっても置換基が異なる場合、さらに置換基が同一であっても

10 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} がそれぞれ表す置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基については、前記一般式(I)中の R^3 、 R^4 および R^5 がそれぞれ表す各基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0042】本発明の化合物の分子量は、300～2,000であることが好ましい。本発明の化合物の沸点は、260°C以上であることが好ましい。沸点は、市販の測定装置(例えば、TG/DTA 100、セイコー電子工業(株)製)を用いて測定できる。

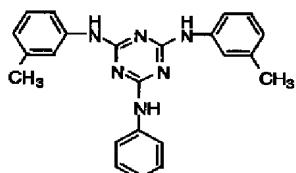
【0043】以下に本発明の1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物の具体例を示す。

20 【0044】

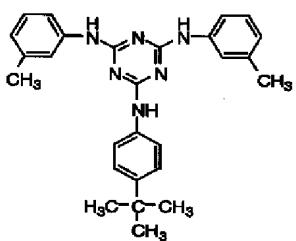
【化14】

(9)

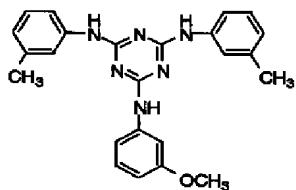
特開2003-344655

15
I-(1)

I-(3)



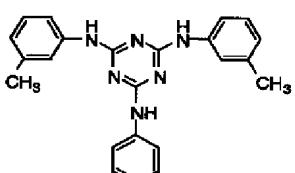
I-(5)



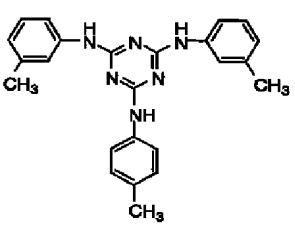
I-(7)



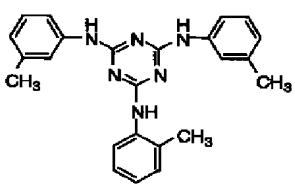
I-(2)



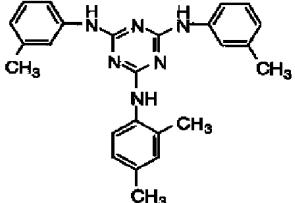
I-(4)



I-(6)



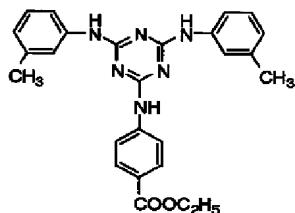
I-(8)



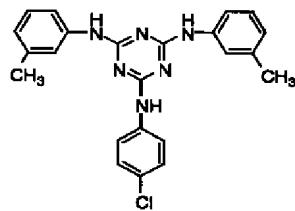
【0045】

* * 【化15】

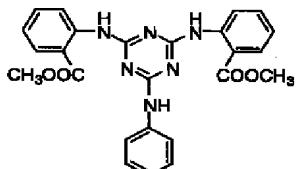
(1 0)

1 7
I -(9)

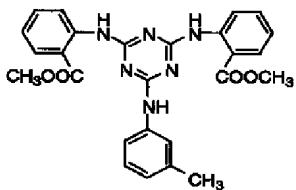
I -(11)



I -(13)



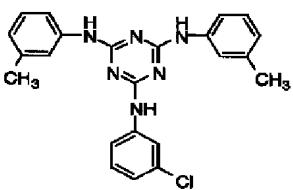
I -(15)



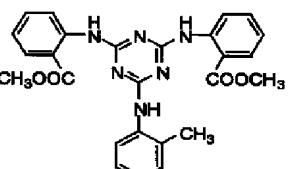
I -(10)

特開2003-344655
18

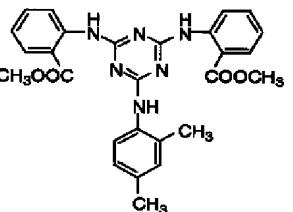
I -(12)



I -(14)



I -(16)

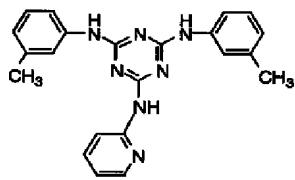


【 0 0 4 6 】

* * 【 化 1 6 】

(1 1)

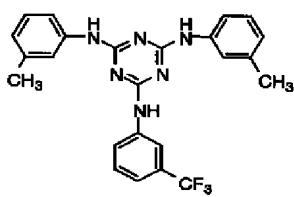
19
I -(17)



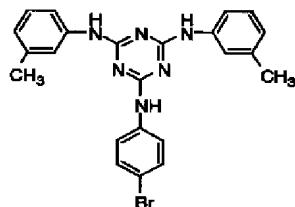
特開2003-344655

20

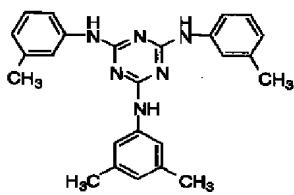
I -(18)



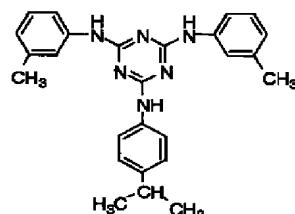
I -(19)



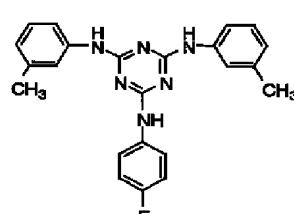
I -(20)



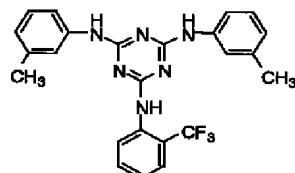
I -(21)



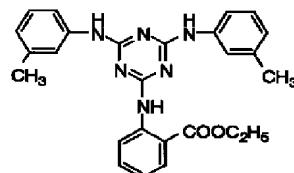
I -(22)



I -(23)



I -(24)

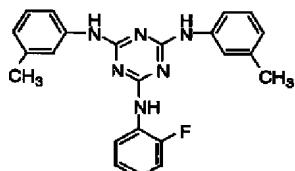


【 0 0 4 7 】

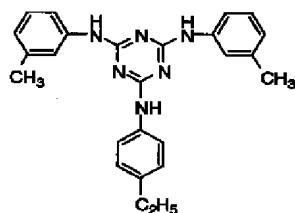
* * 【 化 1 7 】

(12)

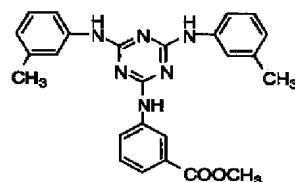
21
I -(25)



I -(27)



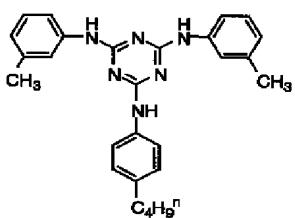
I -(29)



I -(31)



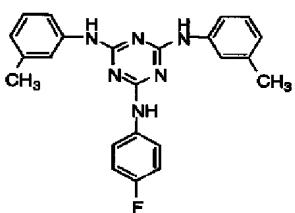
I -(26)



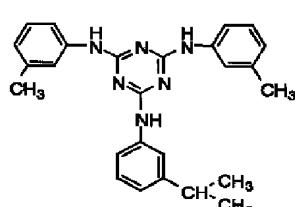
特開2003-344655

22

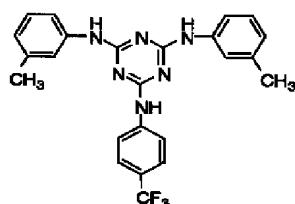
I -(28)



I -(30)



I -(32)

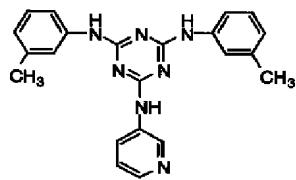


【0048】

* * 【化18】

(13)

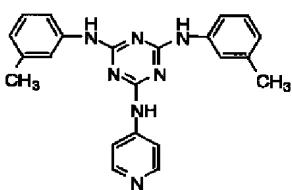
23
I-(33)



特開2003-344655

24

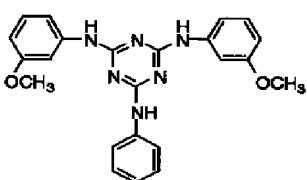
I-(34)



I-(35)



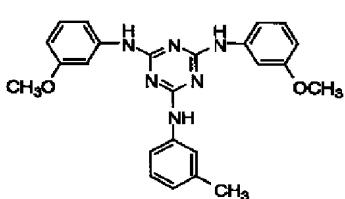
I-(36)



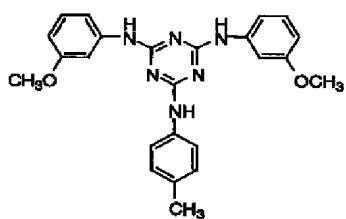
I-(37)



I-(38)



I-(39)



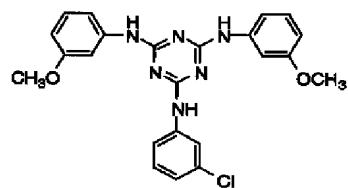
I-(40)



【0049】

* * 【化19】

(14)

25
I-(41)

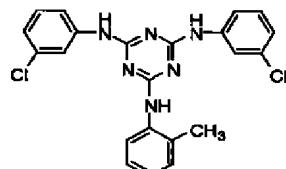
特開2003-344655

26

I-(42)



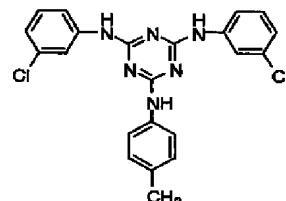
I-(43)



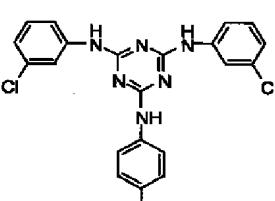
I-(44)



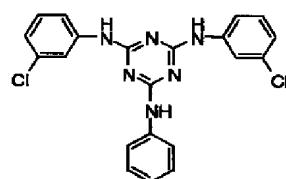
I-(45)



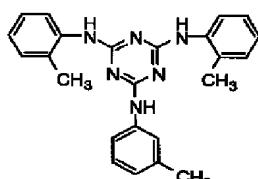
I-(46)



I-(47)



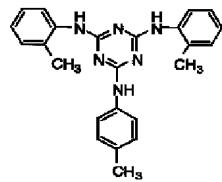
I-(48)



【0050】

【化20】

I-(49)



* 【0051】

【化21】

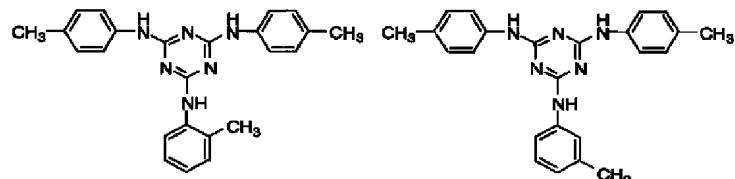
I-(50)



*

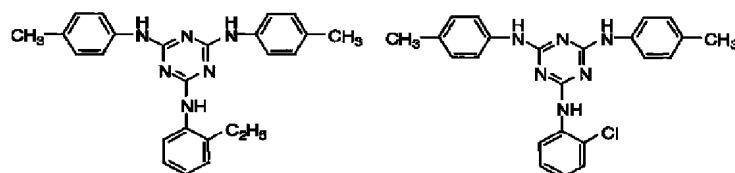
27
II-(1)

II-(2)

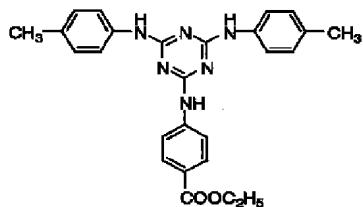


II-(3)

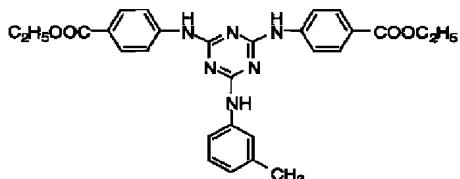
II-(4)



II-(5)



II-(6)



【0052】

【化22】

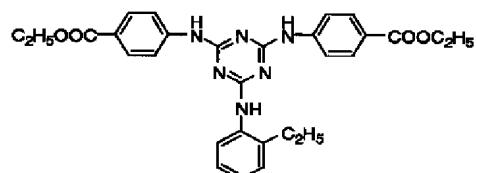
(1 6)

特開2003-344655

30

29

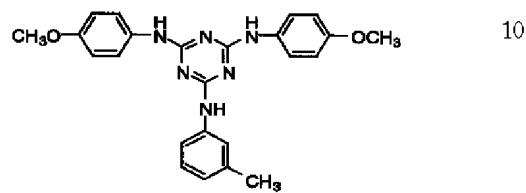
II-(7)



【0053】

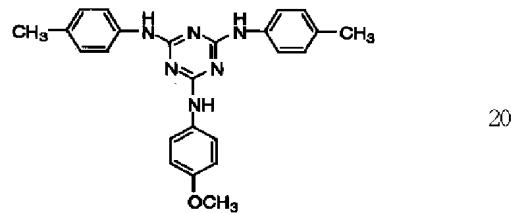
【化23】

II-(8)

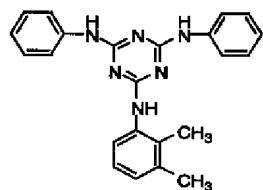


10

II-(9)



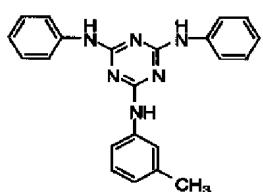
20

31
III-(1)

III-(2)



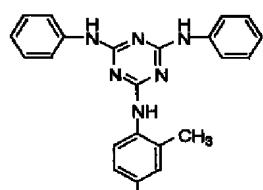
III-(3)



III-(4)



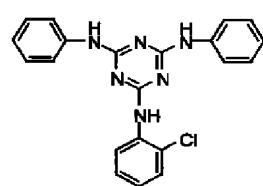
III-(5)



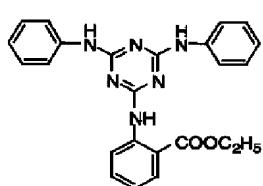
III-(6)



III-(7)

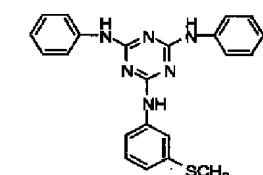


III-(8)



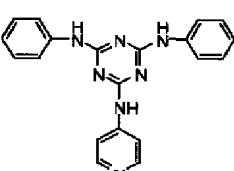
【0054】

III-(9)

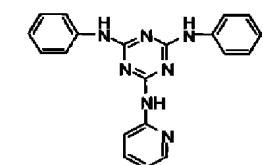


* * 【化24】

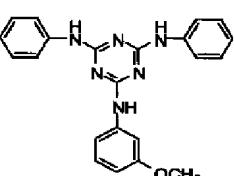
III-(10)



III-(11)

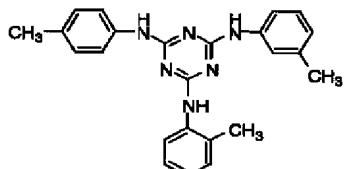


III-(12)



【0055】

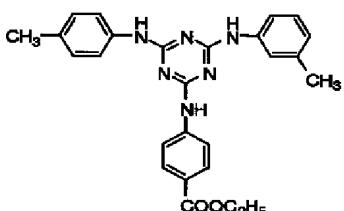
* * 【化25】

33
IV-(1)

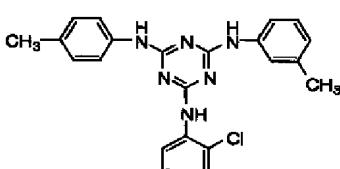
IV-(2)



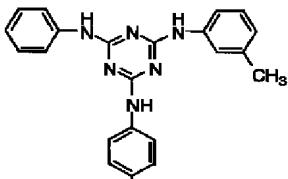
IV-(3)



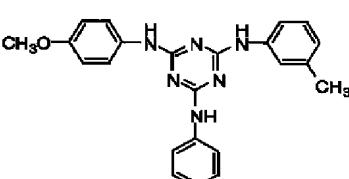
IV-(4)



II-(5)



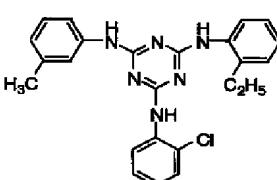
IV-(6)



IV-(7)

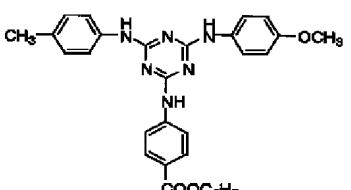


IV-(8)



【0056】

IV-(9)



30【化26】

IV-(10)



【0057】本発明の化合物は、光学フィルム用のレターデーション上昇剤として有用である。前記一般式(I)～(IV)のいずれかで表される化合物の一種を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。更に、1, 3, 5-トリアジン環を有するホモポリマーまたはコポリマーと併用して用いてもよい。

【0058】本発明のレターデーション上昇剤を添加する光学フィルムは、ポリマーからなる。前記レターデーション上昇剤が添加されていない状態では、光学等方性を示すポリマーフィルムが好ましい。光学等方性とは、具体的には、本発明のレターデーション上昇剤を用いずに製造した場合、面内レターデーション(R_e)が10nm未満(好ましくは5nm未満)で、厚み方向のレター

※デーション(R_{th})が10nm未満(5nm未満であるのが好ましい)であることをいう。フィルムの面内レターデーション(R_e)と厚み方向のレターデーション(R_{th})は、それぞれ下記式で定義される。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{th} = [(n_x + n_y) / 2] - n_z \times d$$

式中、 n_x および n_y は、フィルムの面内屈折率であり、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、そして d はフィルムの厚さである。

【0059】また、本発明のレターデーション上昇剤は、光学異方性のポリマーフィルムに添加することもできる。前記光学異方性のポリマーフィルムは、光学的一軸性または光学的二軸性を有することが好ましい。光学

の一軸性フィルムは、光学的に正（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも大）であっても負（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも小）であってもよい。光学的二軸性フィルムは、前記式の屈折率 n_x 、 n_y および n_z は、全て異なる値（ $n_x \neq n_y \neq n_z$ ）になる。前記光学異方性フィルムは、本発明のレターデーション上昇剤を用いずに製造した場合、面内レターデーション（R_e）が0～300nmであることが好ましく、0～200nmであることがさらに好ましく、0～100nmであることが最も好ましい。前記光学異方性フィルムの厚み方向のレターデーション（R_{t h}）は、10～1000nmであることが好ましく、50～400nmであることがより好ましく、100～300nmであることがさらに好ましい。なお、本発明のレターデーション上昇剤を、光学等方性フィルムに添加するか、光学異方性フィルムに添加するかは、作製される光学フィルムの用途、使用される液晶表示モードの種類によって適宜決定することができる。

【0060】本発明のレターデーション上昇剤を添加するフィルムの好ましい材料については、光学等方性フィルムを用いるか、または光学異方性フィルムを用いるかによって異なる。光学等方性フィルムの材料としては、セルロースエステルが好ましく用いられる。光学異方性フィルムの材料としては、合成ポリマー（例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂）が用いられる。ただし、セルロースアセテートの酢化度の低下、あるいは冷却溶解法によるフィルムの製造により、光学異方性の（レターデーションが高い）セルロースエステルフィルムを製造することもできる。

【0061】[セルロースエステル] 本発明のセルロースエステルフィルムは、セルロースエステル100質量部に対して、本発明のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値（R_{t h⁵⁵⁰}）が60～1000nmであることを特徴とする。本発明のセルロースエステルは光学補償フィルムとして、種々のモードの液晶表示装置に用いることができる。

【0062】本発明に用いるセルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステルが好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子数は2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）、4（セルロースブチレート）であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。更には、セルロースベンゾエートのようなセルロース芳香族酸エステルやあるいはセルロースアセテートベンゾエートやセルロースプロピオネートベンゾエートのような脂肪族酸と芳香族酸との混合酸エステ

ルを用いてもよい。本発明に用いるセルロースエステルは、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィーによるM_w/M_n（M_wは重量平均分子量、M_nは数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なM_w/M_nの値としては1.0～1.7であることが好ましく、1.3～1.65であることが更に好ましく、1.3～1.6であることが最も好ましい。

【0063】本発明のセルロースエステルフィルムは、ソルベントキャスト法により作製することが好ましい。
10 また、フィルムには延伸処理を実施することもできる。光学的一軸性フィルムを製造する場合は、通常の一軸延伸または二軸延伸処理を実施すればよい。光学的二軸性フィルムを製造する場合は、アンバランス二軸延伸処理を実施することが好ましい。アンバランス二軸延伸では、フィルムをある方向に一定倍率（例えば3～100%、好ましくは5～30%）延伸し、それと垂直な方向にそれ以上の倍率（例えば6～200%、好ましくは10～90%）延伸する。二方向の延伸処理は、同時に実施してもよい。延伸方向（アンバランス二軸延伸では延伸倍率の高い方向）と延伸後のフィルムの面内の遅相軸とは、実質的に同じ方向になることが好ましい。延伸方向と遅相軸との角度は、10°未満であることが好ましく、5°未満であることがさらに好ましく、3°未満であることが最も好ましい。

【0064】本発明のセルロースエステルフィルムの厚さは、10～500μmであることが好ましく、20～200μmであることがさらに好ましく、20～150μmであるのが特に好ましい。

【0065】本発明のセルロースフィルムには、その上方に設けられる層（密着層、配向膜あるいは光学的異方性層）との密着性を改善するため、表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火災処理）を実施してもよい。

【0066】本発明のセルロースエステルフィルムのレターデーション値、製造の際に用いられる有機溶媒、溶液の調製、フィルムの製造、フィルムの添加剤、セルロースエステルフィルムの表面処理については、特開2001-166144号公報の第110段落～第128段落に記載の内容を適用できる。

【0067】本発明の光学補償シートは、セルロースエステル100質量部に対して本発明のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値（R_{t h⁵⁵⁰}）が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムからなる。また、本発明の光学補償シートの他の態様は、セルロースエステル100質量部に対して本発明のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値（R_{t h⁵⁵⁰}）が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムと、その上方に液晶性分

子から形成された光学異方性層とを有する。

【0068】また、本発明の楕円偏光板は、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であって、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、本発明のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth⁵⁵⁰)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする。本発明の液晶表示装置は、液晶セルおよび両側に配置された二枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子の少なくとも一方が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であり、透明支持体がセルロースエステル100質量部に対して、本発明のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth⁵⁵⁰)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする。本発明の液晶表示装置の他の態様は、反射板、液晶セルおよび一枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子が、透明保護膜、偏光膜、透明支持体および液晶性分子から形成された光学的異方性層がこの順に積層されている楕円偏光板であり、前記透明支持体が、セルロースエステル100質量部に対して、本発明のレターデーション上昇剤を0.01～20.0質量部含み、波長550nmで測定した厚み方向のレターデーション値(Rth⁵⁵⁰)が60～1000nmであるセルロースエステルフィルムであることを特徴とする。

【0069】本発明の光学補償シート、楕円偏光板および液晶表示装置についての詳細(例えば、各種の液晶表示装置の構成、液晶セル、光学補償シート、偏光素子、液晶性分子から形成される光学的異方性層、及び配向膜)については、特開2001-166144号公報の第129段落～第192段落に記載の内容を適用できる。

【0070】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

〔合成例1：例示化合物I-(1)の合成〕

① 2,4-ジ-m-トルイジノ-6-クロル-1,3,5-トリアジンの合成

攪拌機、温度計、滴下ロートを装着した500mLの三ツ口フラスコに、塩化シアヌル25g(0.136モル)を入れ、メチルエチルケトン200mLで溶解した。次いで、m-トルイジン29.1g(0.27モ

ル)を5°C以下で滴下し、その後、ジイソプロピルエチルアミン35.2g(0.27モル)を5°C以下で滴下した。滴下後、室温下で2時間反応させたのち、反応液を氷水500mL中に注ぎ込み、有機層を酢酸エチル200mLで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧留去した。次いで、得られた残渣をイソプロピルアルコール100mLに溶解し再結晶した。得られた結晶を乾燥することにより目的物を得た(収量 37.7g、収率 85%)。

- 10 【0071】② 例示化合物I-(1)の合成
攪拌機、温度計を装着した100mLの三ツ口フラスコに、2,4-ジ-m-トルイジノ-6-クロル-1,3,5-トリアジン8.1g(25ミリモル)と、アニリン2.3g(25ミリモル)とを入れ、DMF 20mLで溶解した。次いで、炭酸カリウム5.2g(37.5ミリモル)を加え120°Cで2時間反応させた後、冷却し、酢酸エチル100mLで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液: n-ヘキサン/酢酸エチル=5/1(体積比))で単離し目的物を得た(収量 8.6g、収率 90%)。化学構造はNMRスペクトル、MSスペクトルおよび元素分析で確認した。

- 20 【0072】〔合成例2：例示化合物I-(2)の合成〕攪拌機、温度計を装着した100mL三ツ口フラスコに、2,4-ジ-m-トルイジノ-6-クロル-1,3,5-トリアジン8.1g(25ミリモル)と、p-アニシジン3.1g(25ミリモル)とを入れ、DMF 20mLで溶解した。次いで、炭酸カリウム5.2g(37.5ミリモル)を加え120°Cで2時間反応させた。冷却後、酢酸エチル100mLで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。酢酸エチルを減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(溶出液: n-ヘキサン/酢酸エチル=5/1(体積比))で単離し目的物を得た(収量 9.1g、収率 88%)。化学構造はNMRスペクトル、MSスペクトルおよび元素分析で確認した。

- 30 【0073】〔合成例3：例示化合物I-(3)の合成〕
① 2-(2-クロルアニリノ)-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジンの合成
攪拌機、温度計を装着した200mLの三ツ口フラスコに、塩化シアヌル14.4g(78ミリモル)を入れ、メチルエチルケトン80mLに溶解した。次いで、o-クロルアニリン10g(78ミリモル)を0°C以下で滴下し、更にジイソプロピルエチルアミン10.1g(78ミリモル)を0°C以下で滴下した。滴下後、室温下で2時間反応させたのち、反応液を氷水160mL中へ注ぎ込んで有機層を酢酸エチル200mLで抽出した。その後、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸

エチルを減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／酢酸エチル=4/1（体積比））で単離し目的物を得た（収量19.3g、収率90%）。

【0074】② 例示化合物I-(35)の合成
攪拌機、温度計を装着した100mLの三ツ口フラスコに2-(2-クロロアニリノ)-4,6-ジクロル-1,3,5-トリアジン5.4g(20ミリモル)を入れ、DMF 20mLで溶解した。次いで、m-トルイジン4.2g(40ミリモル)と炭酸カリウム8.2g(60ミリモル)とを加え、120°Cで2時間反応させた。冷却後、反応液を氷水100mL中へ注ぎ込み、有機層を酢酸エチル150mLで抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧留去し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：n-ヘキサン／酢酸エチル=9/1（体積比））で単離し目的物を得た（収量7.3g、収率87%）。化学構造はNMRスペクトル、MSスペクトルおよび元素分析で確認した。

【0075】【実施例1】室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート45質量部、レターデーション上昇剤 I-(2) 0.68質量部、メチレンクロリド232.72質量部、メタノール42.57質量部およびn-ブタノール8.50質量部を混合して溶液（ドープ）を調製した。得られた溶液（ドープ）を、有効長6mのバンド流延機を用いて、乾燥膜厚が100μmになるように流延して、乾燥した。製造したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値（R_{th}⁵⁵⁰）を測定した。結果は第1表に示す。

【0076】【比較例1】レターデーション上昇剤 I-(2)を添加しなかった以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第1表に示す。

【0077】【実施例2～4】レターデーション上昇剤 I-(2)に代えて、レターデーション上昇剤 II-(4)、III-(6)およびIV-(6)をそれぞれ添加した以外は、実施例1と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第1表に示す。

【0078】

【表1】

フィルム	化合物	R _{th} ⁵⁵⁰
比較例1	なし	20nm
実施例1	I-(2)	201nm
実施例2	II-(4)	198nm
実施例3	III-(6)	185nm
実施例4	IV-(6)	181nm

【0079】【実施例5】室温において、平均酢化度60.9%のセルロースアセテート45質量部、レターデーション上昇剤 I-(2) 0.68質量部、リン酸トリフェニル（可塑剤）2.75質量部、リン酸ビフェニルジフェニル2.20質量部、メチレンクロリド232.72質量部、メタノール42.57質量部およびn-ブタノール8.50質量部を混合して溶液（ドープ）を調製した。得られた溶液（ドープ）を、有効長6mのバンド流延機を用いて、乾燥膜厚が100μmになるよう流延して、乾燥した。製造したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長550nmにおける厚み方向のレターデーション値（R_{th}⁵⁵⁰）を測定した。さらに、フィルム表面を観察して、ブリードアウトの有無を評価した。結果は第2表に示す。

【0080】【実施例6～8】レターデーション上昇剤 I-(2)に代えて、レターデーション上昇剤II-(2)、III-(3)およびIV-(2)をそれぞれ同量用いた以外は、実施例5と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第2表に示す。

【0081】【比較例2】レターデーション上昇剤 I-(2)を添加しなかった以外は、実施例5と同様にフィルムを製造して、評価した。結果は第2表に示す。

【比較例3】レターデーション上昇剤 I-(2)に代えて、下記構造式で示されるRef(I)を第2表に示した添加量で添加した以外は、実施例5と同様にしてフィルムを製造し、評価した。結果を第2表に示す。

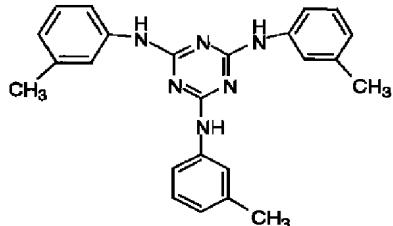
【比較例4】Ref(I)の添加量を2倍量として以外は比較例3と同様にしてフィルムを製造し、評価した。

30 結果を第2表に示す。

【比較例5】Ref(I)に代えて、下記構造式で示されるRef(II)を添加した以外は、比較例4と同様にしてフィルムを製造し、評価した。結果を第2表に示す。

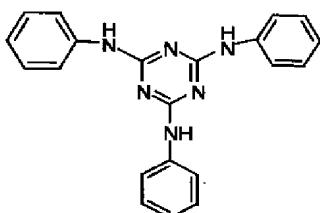
【0082】

【化27】

41
Ref(I)

(特開2001-166144号公報記載の化合物(250))

Ref(II)



(特開2001-166144号公報記載の化合物(222))

【0083】

* * 【表2】

フィルム	化合物	添加量	Rt h ⁵⁵⁰	ブリードアウト
比較例2	なし	0	50 nm	なし
実施例5	I-(2)	1.36	175 nm	なし
実施例6	II-(2)	1.36	174 nm	なし
実施例7	III-(3)	1.36	170 nm	なし
実施例8	IV-(2)	1.36	172 nm	なし
比較例3	Ref(I)	0.68	120 nm	なし
比較例4	Ref(I)	1.36	測定不能	あり
比較例5	Ref(II)	1.36	測定不能	あり

【0084】第2表に示す結果から明らかな様に、従来技術では所望のRt hを得るために添加量を増やすと、ブリードアウトしてしまうといいう問題があるが、実施例のフィルムでは添加量を増やしてもブリードアウトすることなく、所望のRt hを得ることができた。

【0085】【実施例9】

(液晶セルの作製) 電極(ITO)付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行なった。得られた二枚のガラス基板の表面を対向させて配置し、セルギャップを10μmに設定して、液晶(ZLI1132、メルク社製)を注入し、OCBモードの液晶セルを作製した。

【0086】(液晶表示装置の作製) 液晶セルを挟むように、実施例5で作製したセルロースアセテートフィル

※ム二枚を光学補償シートとして配置した。その外側に全体を挟むように、偏光素子を配置した。作製した液晶表示装置に、55Hz矩形波で電圧を印加したところ、着色のない鮮明な画像が得られた。

【0087】【実施例10】

(光学補償シートの支持体) 実施例5で作製したセルロースアセテートフィルムを光学補償シートの支持体として用いた。

【0088】(配向膜の形成) 支持体の上に、下記の組成の塗布液をスライドコーティングで25mL/m²塗布した。60°Cの温風で60秒、さらに90°Cの温風で150秒乾燥した。次に、支持体の遅相軸方向と平行の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

配向膜塗布液組成

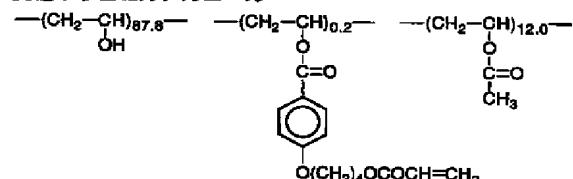
下記の変性ポリビニルアルコール
水

10質量部

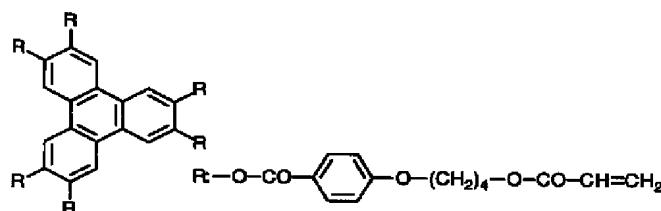
371質量部

43
メタノール
グルタルアルデヒド(架橋剤)

【0089】

【化28】
変性ポリビニルアルコール

【0090】(光学的異方性層の形成) 配向膜上に、下記のディスコティック液晶性化合物 1.8 g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製) 0.2 g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-O.*
ディスコティック液晶性化合物



【0092】(光学補償シートの評価) 光学的異方性層の厚さは、約1.0 μmであった。光学的異方性層のみのレターデーション値をラビング軸に沿って測定したところ、レターデーションが0となる方向は存在しなかった。また、面内レターデーションは14 nm (Re¹=14)、厚み方向のレターデーションは35 nm (Rt h¹=35) であった。光学補償シート(1)を、ミクロトームを用いて、ラビング方向に添って垂直に切断し、極めて薄い垂直断片(サンプル)を得た。サンプルをO₃O₄の雰囲気中に48時間放置して、染色した。染色サンプルを、透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察し、その顕微鏡写真を得た。染色サンプルでは、前記ディスコティック液晶性化合物のアクリロイル基が染色され、写真的像として認められた。この写真を検討した結果、ディスコティック液晶性化合物の円盤状構造単位は、支持体の表面から傾いていることが認められた。さらに、傾斜角は、支持体表面からの距離が増加するに伴い、連続的に増加していた。

【0093】(VAモード液晶セルの作製) ポリビニルアルコール3質量%水溶液に、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド(カップリング剤)を1質量%添加した。これを、ITO電極付きのガラス基板上にスピンドルコートし、160°Cで熱処理した後、ラビング処理を施して、垂直配向膜を形成した。ラビング処理は、2枚のガラス基板において反対方向となるように実施した。セルギャップ(d)が5.5 μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、エステル※50

特開2003-344655

44
119質量部
0.5質量部

*2、イーストマンケミカル社製) 0.04 g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.06 g、増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 0.02 gを、8.43 gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を#2.5のワイヤーバーで塗布した。これを金属の棒に貼り付けて、130°Cの恒温槽中で2分間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。次に、130°Cで120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し、ディスコティック液晶性化合物を架橋した。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学補償シート(1)を作製した。

【0091】

【化29】

※系とエタン系を主成分とする液晶性化合物(△n:0.05)を注入し、VAモード液晶セルを作製した。△nとdとの積は275 nmであった。

【0094】(VA型液晶表示装置の作製) VAモード液晶セルに、光学補償シート(1)をセルを挟むように2枚、光学補償シートの光学的異方性層と液晶セルのガラス基板とが対面するように配置した。VAモード液晶セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの配向膜のラビング方向は、逆平行になるように配置した。これらの両側に、偏光素子(楕円偏光板)をクロスニコルに配置した。なお、楕円偏光板は以下の様にして作製した。延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて、偏光膜を作製した。偏光膜の片側に、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、光学補償シートを、光学異方性層が外側となるように貼り付けた。反対側には、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、透明保護膜を貼り付けた。偏光膜の吸収軸と、光学異方性層のラビング方向は、平行になるように配置した。このようにして、楕円偏光板を作製した。

【0095】VAモード液晶セルに対して、55Hz矩形波で電圧を印加した。黒表示2V、白表示6VのNBモードとし、透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比とした。上下、左右からのコントラスト比を、計器(EZ-Contrast 160D、ELDIM社製)で測定した。その結果、正面コントラスト比が300、視野角(コントラスト比10が得られる視野の角度)が上下左右いずれも70度との良好な結果が得られた。

45

【0096】[実施例11]

(光学補償シートの支持体) 実施例5で作製したセルロースアセテートフィルムを光学補償シートの支持体として用いた。

【0097】(配向膜の形成) 支持体の上に、下記の組成の塗布液をスライドコーティングで25mL/m²塗布し*

配向膜塗布液組成

実施例10で用いた変性ポリビニルアルコールの10質量%水溶液	24 g
水	73 g
メタノール	23 g
グルタルアルデヒド(架橋剤)の50質量%水溶液	0.2 g

【0098】(光学的異方性層の形成) 配向膜上に、実施例10で用いたディスコティック液晶性化合物1.8g、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)0.2g、セルロースアセテートブチレート(CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製)0.04g、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1.0、イーストマンケミカル社製)0.01g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.06g、増感剤(カヤキュア-DET-X、日本化薬(株)製)0.02gを、3.4gのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#6のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、140°Cの恒温槽中で3分間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。次に、140°Cで120W/cm高圧水銀灯を用いて、1分間UV照射し、ディスコティック液晶性化合物を架橋した。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学補償シート(2)を作製した。

【0099】(光学補償シートの評価) 光学的異方性層の厚さは、2.0μmであった。光学的異方性層のみのレターデーション値をラビング軸に沿って測定したところ、レターデーションが0となる方向は存在しなかった。光学的異方性層の面内レターデーションは42nm($R_{e^1}=4.2$)、厚み方向のレターデーションは134nm($R_{t h^1}=1.34$)であった。光学補償シート(2)を、ミクロトームを用いて、ラビング方向に添つて垂直に切断し、極めて薄い垂直断片(サンプル)を得た。サンプルをO₂O₄の雰囲気中に48時間放置して、染色した。染色サンプルを、透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察し、その顕微鏡写真を得た。染色サンプルでは、前記ディスコティック液晶性化合物のアクリロイル基が染色され、写真的像として認められた。この写真を検討した結果、ディスコティック液晶性化合物の円盤状構造単位は、支持体の表面から傾いていることが認められた。さらに、傾斜角は、支持体表面からの距離が増加するに伴い、連続的に増加していた。

【0100】(OCBモード液晶セルの作製) ITO電極付きのガラス基板上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚用意し、酸化ケイ素を蒸着させて配向膜を形成した。セ

*た。60°Cで2分間乾燥した。次に、支持体の面内の主屈折率の大きい方向と平行の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。ラビング条件は、ラビングロール径が150mm、搬送速度が10m/min、ラッピング角度が6°、ラビングロール回転数が1200rpmであった。

46

実施例10で用いた変性ポリビニルアルコールの10質量%水溶液	24 g
水	73 g
メタノール	23 g
グルタルアルデヒド(架橋剤)の50質量%水溶液	0.2 g

※ラス基板において反対方向となるように実施した。セルギャップ(d)が8μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、△nが0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、OCBモード液晶セルを作製した。△nとdとの積は1109nm、面内レターデーションは90nm($R_{e^4}=90$)であった。

【0101】(OCB型液晶表示装置の作製) OCBモード液晶セルに、光学補償シート(2)をセルを挟むように2枚、光学補償シートの光学的異方性層と液晶セルのガラス基板とが対面するように配置した。OCBモード液晶セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの配向膜のラビング方向は、逆平行になるように配置した。これらの両側に、実施例10と同様に偏光素子(楕円偏光板)をクロスニコルに配置した。OCBモード液晶セルに対して、55Hz矩形波で電圧を印加した。白表示2V、黒表示6VのNWモードとし、透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比とした。上下、左右からのコントラスト比を、計器(LCD-5000、大塚電子(株)製)で測定した。その結果、上側の視野角(コントラスト比10が得られる視野の角度)が80度以上、下側の視野角が58度、左右の視野角がいずれも67度との良好な結果が得られた。

【0102】[実施例12]

(HANモード液晶セルの作製) ITO電極付きのガラス基板上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行った。ITO電極付きのガラス基板をもう一枚用意し、酸化ケイ素を蒸着させて配向膜を形成した。セルギャップ(d)が4μmとなるように2枚のガラス基板を向かい合わせた。セルギャップに、△nが0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、HANモード液晶セルを作製した。△nとdとの積は558nm、面内レターデーションは45nm($R_{e^4}=45$)であった。

【0103】(HAN型液晶表示装置の作製) HANモード液晶セルの表示面側に実施例11で作製した光学補償シート(2)を一枚、光学的異方性層がセル側となるように配置した。HANモード液晶セルの配向膜のラビング方向と光学補償シートの配向膜のラビング方向は、

逆平行になるように配置した。光学補償シートの上に実施例10と同様に偏光素子（楕円偏光板）を、偏光素子の透過軸と液晶セルのラビング方向との角度が45°となるように配置した。偏光素子の上に、拡散板を配置した。HANモード液晶セルの反対側には、鏡（反射板）を配置した。作製したHAN型液晶表示装置の表示面の法線方向から、20°傾けた方向に光源を置き、光を照射した。HANモード液晶セルに対しては、55Hz矩形波で電圧を印加した。白表示2V、黒表示6VのNWモードとし、透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比とした。上下、左右からのコントラスト比を、計器（b m-7、TOPCON社製）で測定した。その結果、上側の視野角（コントラスト比10が得られる視野の角度）が44度、下側の視野角が26度、左右の視野

角がいずれも39度との良好な結果が得られた。

【0104】

【発明の効果】本発明によれば、ブリードアウトを生じることなく、所望のレターデーションを光学フィルムに付与し得るレターデーション上昇剤を提供することができる。また、本発明によれば、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを提供することができる。さらに本発明によれば、レターデーション値が高いセルロースエステルフィルムを用いた、光学補償機能に優れた光学補償シートおよび楕円偏光板を提供することができる。また、本発明によれば、光学異方性透明支持体を用いた、画像表示特性に優れた（特に視野角の拡大、色相変化の発生が少ない等）液晶表示装置を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7 識別記号
C08L 1/10
G02F 1/1335 510

(72) 発明者 河田 憲
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

F I テーマコード(参考)
C08L 1/10
G02F 1/1335 510

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA04 BA06 BA42 BB33
BB49 BC02 BC04 BC22
2H091 FA08X FA08Z FB02 GA16
LA01 LA02 LA07
4F071 AA09 AC12 AD07 AE22 AF29
AH19 BA02 BB02 BC01 BC17
4J002 AB021 EU186 FD206 GP00